

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-169860

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
 B29C 55/12  
 G11B 5/704  
 H01G 4/18  
 H05K 1/03  
 H05K 1/03  
 // C08G 69/32  
 B29K 77:00  
 B29L 7:00  
 C08L 77:10

(21)Application number : 08-264132

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 04.10.1996

(72)Inventor : YASHIRO TOSHIYA  
 TSUKUDA AKIMITSU  
 ITO NOBUAKI

(30)Priority

Priority number : 07267138 Priority date : 16.10.1995 Priority country : JP

## (54) AROMATIC POLYAMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an arom. polyamide film which gives a composite which does not undergo the degradation in surface properties, such as the occurrence of curl or wrinkles, nor the degradation in functions even when repeatedly used under severe conditions by imparting a specific degree of orientation respectively to each of the outermost surface layers of both sides of the film.

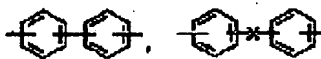
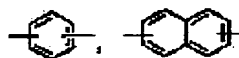
SOLUTION: This polyamide film is obtd. from a polyamide contg. 50mol% or higher repeating units represented by formula I and/or formula II (wherein Ar1 to Ar3 are each a group represented by formula III [wherein X and Y are each O, CH2, CO, SO2, S, C(CH3)2, etc.], etc., provided their H atoms may be partly substd. by other substituents; and H atoms in amide bonds may be substd. by other substituents). The polyamide may be a blend of polymers and may contain necessary additives. The ratio (PA/PB) of degrees of orientation (PA and PB, provided PA≥PB) obtd. from the ATR spectra of the outermost layers of both sides of the film is 1.10 or lower, and the film has a thermal shrinkage at 220° C of 5% or lower, a coefficient of thermal expansion of  $-1 \times 10^{-6}$  to  $40 \times 10^{-6}(\text{cm}/\text{cm})/^{\circ}\text{C}$ , and a coefficient of humidity expansion of  $-15 \times 10^{-6}$  to  $20 \times 10^{-6}(\text{cm}/\text{cm})/\% \text{RH}$ .



I



II



III



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2964962

[Date of registration]

13.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169860

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F G		C 0 8 J 5/18	C F G
B 2 9 C 55/12		7639-4F	B 2 9 C 55/12	
G 1 1 B 5/704			G 1 1 B 5/704	
H 0 1 G 4/18	3 2 7		H 0 1 G 4/18	3 2 7 Z
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-264132

(22) 出願日 平成8年(1996)10月4日

(31) 優先権主張番号 特願平7-267138

(32) 優先日 平7(1995)10月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 家城 敏也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 佃 明光

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 伊藤 伸明

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 厚み方向に均一な芳香族ポリアミドフィルムを提供することにより高温高湿下での耐久性の優れた複合体の作製を可能とする。

【解決手段】 フィルムの両表面の最表層が  $PA \geq PB$  なる配向度  $PA$ 、 $PB$  をもち、 $PA/PB \leq 1.10$  である芳香族ポリアミドフィルムとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルムの両表面の最表層が  $PA \geq PB$  なる配向度  $PA$ 、 $PB$  をもち、 $PA/PB \leq 1.10$  であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項2】  $220^{\circ}\text{C}$  での熱収縮率が5%以下、熱膨張係数が  $-1 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} (\text{cm}/\text{cm})/^{\circ}\text{C}$ 、湿度膨張係数が  $-15 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6} (\text{cm}/\text{cm})/\% \text{RH}$  であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項3】 請求項1、2のいずれかに記載のフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けて使用することを特徴とする磁気記録媒体用芳香族ポリアミドフィルム。

【請求項4】 支持体厚みが0.2以上6.5  $\mu\text{m}$  以下、幅が2.3以上13.0mm以下、長さが100m/巻以上、磁気記録媒体としての記録密度が8キロバイト/ $\text{mm}^2$  以上である磁気記録媒体用ベースフィルムであることを特徴とする請求項3に記載の磁気記録媒体用芳香族ポリアミドフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族ポリアミドフィルムに関するものである。さらに詳しくは磁気記録媒体用ベースフィルム、フレキシブルプリント基板、コンデンサー等の用途に有用な芳香族ポリアミドフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリアミドフィルムはその優れた機械特性、耐熱性から磁気記録媒体用ベースフィルム、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、感熱転写フィルムなど他の材料との複合体として用いることが提案されている。これらの用途においては、製品の加工工程において高温下にさらされることが多く、また製品の使用に関しても高温下あるいは高湿下での使用が増加しており、フィルムに対する耐熱性、寸法安定性に関する要\*

\* 求は厳しい。このような要求に対して、パラ系の芳香族ポリアミドフィルムを用いて熱収縮率、熱膨張係数、湿度膨張係数などを規定することにより耐熱性、寸法安定性に優れたフィルムを得ることが特開平06-613、特開平02-84328などに開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法ではフィルムの長期間の繰り返し使用に関して製品の機能低下などの問題がある。すなわち、磁気記録媒体では高温高湿下で繰り返し使用されると、磁性層とベースフィルムとの剥離や電磁変換特性の低下が見られる。フレキシブルプリント基板では長期間使用しているとカールやしわが発生したり、金属との接着性が悪化するなどの問題がある。

【0004】 本発明はかかる問題点を解決し、厳しい条件下での繰り返しの使用に際しても、複合体にカールが生じたり、しわがはいるなどの平面性の悪化や複合体の機能低下のないフィルムを提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、フィルム厚み方向の均質性を改善することによりこれらの問題を解決できることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明はフィルム両表面のATRスペクトルから求めた最表層の配向度  $PA$ 、 $PB$  ( $PA \geq PB$ ) の比が  $PA/PB \leq 1.10$  であることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の芳香族ポリアミドとは、次の一般式(I) および/または一般式(II) で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものが好ましく、70モル%以上からなるものがより好ましい。

## 【0007】 一般式(I)

## 【化1】



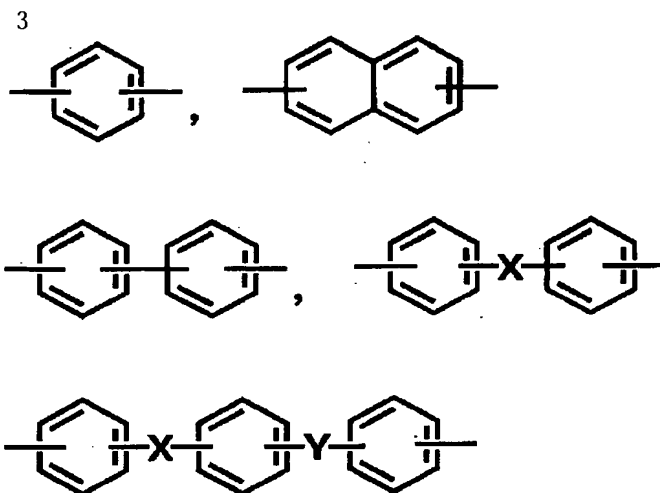
## 一般式(II)

## 【化2】



【0008】 ここで、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$  は 例えば、

40 【化3】



などが挙げられ、X、Yは—O—、—CH<sub>2</sub>—、—CO—、—SO<sub>2</sub>—、—S—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、塩素、フッ素、臭素などのハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル

20

基）、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基等で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0009】特性面からは上記の芳香環がパラ位で結合されたものが、全芳香環の50%以上、好ましくは75%以上を占める重合体が、熱寸法安定性がよく高弾性率のフィルムが得られるため好ましい。また芳香環上の水素原子の一部がハロゲン基（特に塩素）で置換された芳香環が全体の30%以上、好ましくは50%以上、更に

30

好ましくは70%以上であると、湿度膨張係数が小さくなるため好ましい。

【0010】本発明の芳香族ポリアミドは、一般式（I）および／または一般式（II）で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

【0011】また本発明の芳香族ポリアミドには、フィルムの物性を損なわない程度に滑剤、酸化防止剤その他の添加剤等がブレンドされていてもよい。

【0012】本発明においては、フィルム両表面のATRスペクトルから求めたフィルム両表面の最表層の配向度PA、PB（PA≥PB）の比がPA/PB≤1.10である必要がある。ここで言うフィルム表裏の配向度の比が1.10以下であるとはフィルムの厚み方向で配向度の差が小さい、すなわち、フィルムが厚み方向で均質であることを意味する。フィルムの厚み方向で配向度の比が上記範囲外の場合、加工工程でフィルムが高温下や高湿下にさらされた場合、フィルム自体が厚み方向で熱収縮率や熱膨張係数、湿度膨張係数などが異なるため

40

フィルム自体がカールしたり、カールは起こさないまでも厚み方向に歪みを生じた状態で金属薄膜などの材料を複合した後常温まで冷却されると、上記歪みが解放され複合材がカールしたり平面性の悪化を招いたりする。また、加工工程では、平面性の悪化を引き起こさなくとも、長期間高温あるいは高湿下で使用していると厚み方向の歪みのためフィルムと金属薄膜とフィルムとの接着性が悪化したり、これら複合材の平面性が悪化したりする。例えば磁気テープでは磁性層が剥離したり磁気変換特性が悪化したりする。好ましくはPA/PB≤1.05、さらに好ましくはPA/PB≤1.02であると上記効果が大きくなる。

【0013】このように、フィルムの厚み方向の均質性が長期使用時の耐久性に重要であるがさらに、フィルム全体の寸法安定性が良好であればフィルムの加工性が向上するので更に好ましい。

【0014】すなわち、本発明におけるフィルムの熱膨張係数は面内の少なくとも一方向、好ましくは全ての方向で $-1.0 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/°Cであることが好ましい。

【0015】本発明におけるフィルムの220°Cでの熱収縮率は少なくとも一方向、好ましくはすべての方向で5%以下であることが好ましい。

【0016】熱寸法安定性がこの範囲外であると、製品の加工工程でカールなどの平面性悪化を招くためよくない。

【0017】本発明におけるフィルムの湿度膨張係数は少なくとも一方向、好ましくは全ての方向で $-15 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/%RHであることが好ましく、より好ましくは $-10 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/%RHである。湿度膨張係数がこの範囲外であると高湿下での使用の際に製品の平面性悪化が起こる場合があるためよくない。

【0018】これらの熱膨張係数、熱収縮率、湿度膨張係数は、複合的にフィルムに作用するため、同時にすべての方向において上記範囲を満たすことが好ましい。

50

【0019】本発明のフィルムの厚みは、0.1~150  $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは1~80  $\mu\text{m}$ である。厚みがこの範囲より大きいと厚み方向を均質に保つことが難しくなる。

【0020】本発明のフィルムには、フィルムに滑り性を付与するために粒子を含有させてもよい。含有される粒子の粒径および含有量は用途により適宜選択されるべきであるが、その平均一次粒径は0.01~2  $\mu\text{m}$ であることが好ましくフィルムに含有される粒子の含有量は0.01~5wt%であることが好ましく、さらに好ましくは0.05~3wt%である。粒子の粒径、含有量が上記の範囲より大きいまたは多いと複合材との接着性が悪化したり、磁気テープとしたときにはテープと磁気ヘッドとの密着性が悪く、電磁変換特性が悪化するためよくない。粒子の粒径、含有量が上記範囲より小さいまたは少ないとフィルムの走行性が悪く取り扱いにくくなる。粒子の種類としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、カーボンブラック、ゼオライト、その他の金属微粉末などの無機粒子や、シリコン粒子、ポリイミド粒子、架橋共重合体粒子、架橋ポリスチレン粒子、テフロン粒子などの有機高分子などがあるが、耐熱性の点から無機粒子の方がより好ましい。

【0021】フィルムの表面粗さは、用途により適切な設計がなされるべきであるが、磁気記録用途としてはRpで2~500nm、より好ましくは3~300nm、Raで0.1~100nm、より好ましくは0.2~50nm、Rzで2~500nm、より好ましくは3~400nmである。

【0022】本発明におけるフィルムの吸湿率は3.5%以下が好ましく、2.5%以下がより好ましい。吸湿率が3.5%を超えると湿度変化に対する寸法安定性が悪くなり、カールやしわなどの平面性悪化を招いたり、磁気テープの電磁変換特性が悪化するので好ましくない。

【0023】本発明におけるフィルムの伸度は10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上であるとテープが適度な柔軟性を持ち加工性に優れるので望ましい。

【0024】本発明におけるフィルムの弾性率は、長手方向、巾方向ともに5.88GPa以上好ましくは7.85GPa以上であると薄膜化しても取り扱いやすく、磁気テープとした場合にはヘッドタッチが良好であり、電磁変換特性が良好となる。

【0025】また本発明のフィルムはもちろん単層フィルムでも用いられるが、積層フィルムであっても良い。

【0026】本発明のフィルムは、フレキシブルプリント基板、感熱転写リボン、コンデンサー用途、磁気記録媒体用ベースフィルム等のさまざまな用途に使用できる。

【0027】磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いる場合には、片面または両面に磁性層を設けて磁気記録媒体とする。

【0028】磁気テープの磁性層を形成する方法は、酸化鉄、酸化クロム、Fe、Co、Fe-Co、Fe-Co-Ni、Co-Ni等の強磁性粉末を各種バインダーを用いて磁性塗料とし支持体フィルム上に塗布する方法、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの真空薄膜形成法があり限定されるものではないが、その製造過程でフィルムが高温にさらされる真空薄膜形成法において特に有効である。

【0029】磁性層を設けた後、磁性層と反対側の面に更に走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0030】こうして、磁性層を設けたフィルムは所定の幅にスリットして磁気記録媒体となる。

【0031】こうして得られた磁気記録媒体の好ましい用途としては、民生用、プロ用、D-1、D-2、D-3等の放送局用、デジタルビデオカセット、DDS-2、3、4、QIC、データ8mmなどのデータストレージ用が挙げられこれらに限定されるものではないが、データ再生等の信頼性が最も重視されるデータストレージ用途に最適に用いることができる。

【0032】また、本発明のフィルムは特に、支持体の厚みが0.2以上6.5  $\mu\text{m}$ 以下、幅が2.3~13.0mmであって、磁気記録媒体としての記録密度（非圧縮時）が8キロバイト/ $\text{mm}^2$ 以上であるテープ状磁気記録媒体とする時に、本発明の目的とする厳しい条件下での使用に際しての耐久性を兼ね備えた本発明の芳香族ポリアミドフィルムの効果が十分に発揮されるため好ましい。

【0033】磁気テープに代表される磁気記録媒体には、近年ますます小型化、高容量化の要請が高く、そのために支持体フィルムの薄膜化、トラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化による高記録密度化が進んでいる。そのため、カールなどのわずかな平面性不良がデータの記録、再生不良を招いたり、繰り返し使用時の耐久性不良を招きやすい状況にある。本発明のフィルムを用いた磁気記録媒体は、こうした要請に対して好適に応えることのできる磁気テープとすることができる。フィルムの厚みは好ましくは、0.2以上4.5  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.2以上3.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、磁気記録媒体としての記録密度は好ましくは25キロバイト/ $\text{mm}^2$ 以上、さらに好ましくは50キロバイト/ $\text{mm}^2$ 以上である。

【0034】次に本発明の製造方法を説明する。

【0035】まず芳香族ポリアミドであるが、酸クロリドとジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）などの非プロトン性有機極

性溶媒中で、溶液重合したり、水系媒体を使用する界面重合などで合成される。ポリマ溶液は、単量体として酸クロリドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機中和剤が使用される。また、イソシアネートとカルボン酸との反応は、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行なわれる。

【0036】これらのポリマ溶液はそのまま製膜原液として使用してもよく、あるいはポリマを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解して製膜原液を調製してもよい。

【0037】本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためにはポリマの固有粘度（ポリマ0.5gを硫酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値）は、0.5以上であることが好ましい。

【0038】製膜原液には溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する場合もある。製膜原液中のポリマ濃度は2～40wt%程度が好ましい。

【0039】粒子の添加方法は、粒子を予め溶媒中に十分スラリー化した後、重合用溶媒または希釈用溶媒として使用する方法や、製膜原液を調製した後に直接添加する方法などがある。

【0040】上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがありいずれの方法で製膜されても差し支えない。フィルムの表裏の配向度の差がないフィルムを得るのに有効な方法としては、フィルム両表面からの溶媒抽出速度差を小さくする、製造過程で使用するニップロールの駆動ロール、フリーロールの周速差を小さく抑える、熱処理時の両表面の熱処理温度差を小さくする等の方法が好ましく行われる。ここでは乾湿式法を例にとって説明する。

【0041】乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつポリマー濃度35～60wt%まで乾燥する。この乾式工程において目的とする厚み方向に均質なフィルムを得るためには、温度200℃以下の熱風で乾燥すると共に、ベルト表面温度を（熱風温度－20℃）以上にすることが好ましく行われる。ベルト表面温度を（熱風温度－20℃）よりも高温にすることにより、蒸発し難いキャストフィルムのベルト面側の溶媒の蒸発を促進し剥離時のフィルムの厚み方向の配向差やポリマー濃度差を小さくすることができる。

【0042】乾式工程を終えたフィルムは冷却された後、支持体から剥離されて次の湿式工程の湿式浴に導入

され、脱塩、脱溶媒が行なわれる。湿式浴組成は、ポリマーに対する貧溶媒であれば特に限定されないが、水、あるいは有機溶媒／水の混合系を用いるのが、経済性、取扱いの容易さから好ましい。組成比は有機溶媒／水＝70／30～0／100であるが、好ましくは60／40～30／70であるとフィルムの厚み方向に均質性が良い。また、湿式浴中には無機塩が含まれていてもよい。

【0043】湿式工程を通ったフィルムは、続いて、テンター内で乾燥、熱処理が行なわれてフィルムとなる。

【0044】以上のように形成されるフィルムはその製膜工程中の湿式浴中、テンター内で機械的性質および寸法安定性向上のためのため延伸が行なわれるが、延伸倍率は面倍率で0.8～4.0（面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。）の範囲内にあることが好ましい。

【0045】延伸後フィルムには熱処理が施されるが、熱処理は200～450℃で1秒～5分間行われるのが好ましい。熱処理がこの温度以下であると結晶化不足となり、十分な機械特性が得られない。また、この範囲以上であるとフィルムが脆くなり実用に耐えない。この際、熱処理はフィルムの表裏の配向度差を小さくするためフィルムの両面から均一に温度差が3℃以内で施されることが好ましい。

【0046】なお本発明のフィルムは、積層フィルムであってもよい。例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、それぞれ異なる粒子を添加した後、積層する。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

【0047】以上のようにして本発明のフィルムが得られるがこれらに限定されるものではない。

【0048】

【実施例】本発明の物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法による。

【0049】（1）フィルム表面の配向度

フィルムの表面、裏面について長手方向を起点にして10°毎に全方向についてS偏光ATRスペクトルを下記条件で測定した。得られたスペクトルからアミド結合に基づくアミドIII吸収帯を $\pi$ バンド、アミドI吸収帯のC=O伸縮振動を $\sigma$ バンドとして各々のピーク強度から赤外2色比（＝ $\pi$ バンド／ $\sigma$ バンド）を配向パラメータとして算出し、極図形に展開した。この極図形において各配向パラメータを結ぶ線で囲まれる部分の面積をその面の配向度とした。こうしてフィルムの両面から求めた配向度をPA、PB（但し、PA≥PB）としたときの両者の比PA／PBを配向度比とした。測定は25℃、60%RHで行った。

【0050】装置 FTS-55A (Bio Rad DIGILB製)

付属装置 一回反射ATRスペクトル測定装置

光源 セラミックス

検出器 MCT

分解能  $4\text{ cm}^{-1}$

積算回数 500回

IRE Ge

入射角  $60^\circ$

偏光子 ワイヤーグリッド、S偏光

検出深さ:  $\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$

【0051】(2) 熱膨張係数

熱収縮や吸脱湿の影響を除くため、フィルムを一旦  $150^\circ\text{C}$  まで加熱し徐々に冷却していった時の  $80\sim 150^\circ\text{C}$  における寸法変化から計算した。寸法変化量は熱機械分析計 (TMA) により測定した。

【0052】(3) 熱収縮率

巾  $10\text{ mm}$ 、試長  $200\text{ mm}$  になるようにフィルムをサンプリングし  $220^\circ\text{C}$  のオープン中で10分間加熱してから試験片を取り出し、放冷後下式により算出した。

【0053】熱収縮率 (%) = (加熱後の長さ - 試長) / 試長  $\times 100$

【0054】(4) 湿度膨張係数

高温高湿槽に巾  $1\text{ cm}$ 、試長  $15\text{ cm}$  になるようにセットし、一定湿度 (約  $30\% \text{ RH}$ ) まで脱湿し、フィルム長が一定になった後、加湿 (約  $80\% \text{ RH}$ ) すると吸湿により伸び始める。約  $24$  時間後吸湿は平衡に達してフィルムののびも平衡に達する。この時の伸び量から下式\*

○・・・テープに平面性悪化や磁性層剥離が全く見られない。

△・・・テープに平面性悪化や磁性層剥離が少し見られる。

×・・・テープに平面性悪化や磁性層剥離が多く見られる。

【0062】実施例1

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に芳香族ジアミン成分として  $85$  モル%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと、 $15$  モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに  $98.5$  モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度  $11$  重量%、粘度  $3100$  ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径  $16\text{ nm}$  の乾式シリカをポリマ当たり  $0.5\text{ wt}\%$  添加した。

【0063】このポリマ溶液を  $5\text{ }\mu\text{m}$  カットのフィルターで濾過した後、乾式工程に導入しベルト温度  $140^\circ\text{C}$  のベルト上に流延し、 $150^\circ\text{C}$  の熱風で加熱を行い溶媒を蒸発させ、自己保持性を得たポリマー濃度  $38\text{ wt}\%$  のフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に湿式浴として NMP/水 =  $50/50$ 、温度  $50^\circ\text{C}$  の湿式浴にフィルムを導入し10分間、残存溶媒と中和で生じた無機塩や不純物の抽出を行なった後、さらに  $50^\circ\text{C}$  の水浴

\*により計算する。

【0055】湿度膨張係数 ( $(\text{cm}/\text{cm})/\% \text{ RH}$ ) = 伸び量 / (試長  $\times$  湿度差)

【0056】(5) 評価

フィルムを蒸着機内に装填し、 $10^{-2}\text{ Torr}$  の Ar 雰囲気下で片面をグロー処理し、次いで  $10^{-6}\text{ Torr}$  まで真空にして  $100^\circ\text{C}$  に加熱したドラムに沿わせて、電子ビーム蒸着により Co-Ni 合金 (Co  $80\text{ wt}\%$ 、Ni  $20\text{ wt}\%$ ) を  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  の膜厚になるように蒸着した。

【0057】蒸着したフィルムを  $1/2$  インチ幅にスリットし、VTRカセットに組込みVTRテープとした。

【0058】(RF出力低下) 各テープについて、基準サンプルに対する最適記録電流により  $4\text{ MHz}$  における RF出力をVHSデッキを使用して測定し、高温高湿の  $60^\circ\text{C}$ 、 $80\% \text{ RH}$  の条件で再生走行させたのち  $25^\circ\text{C}$   $30\% \text{ RH}$  の条件下に戻すことを  $500$  回繰り返し行い、 $500$  回走行前後の RF出力の低下を求め下記の基準で評価し、○、△を良好とした。

【0059】

○・・・RF出力の低下が  $3\text{ dB}$  未満

△・・・RF出力の低下が  $3\text{ dB}$  以上  $6\text{ dB}$  未満

×・・・RF出力の低下が  $6\text{ dB}$  以上

【0060】(テープの状態) 各テープについて、 $500$  回繰り返し後のテープの状態を光学顕微鏡を用いて観察し、下記の基準で評価し○、△を良好とした。

【0061】

にフィルムを導入して5分間抽出を行った。この間にロール間でフィルムを長手方向に  $1.2$  倍延伸した。次にテンターで巾方向に  $1.4$  倍延伸しながら乾燥と熱処理をフィルム両面から  $280^\circ\text{C}$  で行った後徐冷して厚み  $4.5\text{ }\mu\text{m}$  のフィルムを得た。

【0064】このフィルムの配向度比 PA/PB は  $1.012$  であった。また、長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は  $11 \times 10^{-6}$ 、 $12 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}/\text{cm}$ ) /  $^\circ\text{C}$ 、熱収縮率は  $2.5$ 、 $2.2\%$ 、湿度膨張係数は  $4.6 \times 10^{-6}$ 、 $5.2 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}/\text{cm}$ ) /  $\% \text{ RH}$  であった。このフィルムを用いて作成した磁気テープの RF出力の低下は  $1.0\text{ dB}$  であり高温高湿下では耐久性は良好であった。また、 $500$  回走行後のテープの状態を観察したところ、平面性の悪化や磁性層の剥離等は観察されず良好であった。

【0065】実施例2

実施例1において、乾式工程のベルト温度を  $160^\circ\text{C}$ 、熱風温度を  $150^\circ\text{C}$ 、延伸倍率を長手方向  $1.1$ 、巾方向  $1.2$ 、熱処理温度を  $300^\circ\text{C}$  とした他は実施例1と

同様に厚み5.5 $\mu$ mのフィルムを得た。

【0066】このフィルムの配向度比PA/PBは1.004であった。また、長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は $15 \times 10^{-6}$ 、 $17 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/ $^{\circ}$ C、熱収縮率は1.3、1.2%、湿度膨張係数は $9.4 \times 10^{-6}$ 、 $10.5 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/%RHであった。このフィルムを用いて作成した磁気テープのRF出力の低下は0.5dBであり高温高湿下では耐久性は良好であった。また、500回走行後のテープの状態を観察したところ、平面性の悪化や磁性層の剥離等は観察されず良好であった。

#### 【0067】実施例3

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として100モル%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンを溶解させ、これに5モル%に相当するイソフタル酸クロリド、93.5モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度10重量%、粘度3200ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり0.5wt%添加した。

【0068】得られたポリマー溶液を実施例1において乾式工程のベルト温度を150 $^{\circ}$ C、乾燥温度を130 $^{\circ}$ C、湿式浴を50 $^{\circ}$ Cの水浴、熱処理温度を320 $^{\circ}$ Cとした他は実施例1と同様にして製膜し厚さ16 $\mu$ mのフィルムを得た。

【0069】このフィルムの配向度比PA/PBは1.008であった。また、長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は $17 \times 10^{-6}$ 、 $19 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/ $^{\circ}$ C、熱収縮率は0.8、0.6%、湿度膨張係数は $8.5 \times 10^{-6}$ 、 $7.6 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/%RHであった。このフィルムを用いて作成した磁気テープのRF出力の低下は1.0dBであり高温高湿下では耐久性は良好であった。また、500回走行後のテープの状態を観察したところ、平面性の悪化や磁性層の剥離等は観察されず良好であった。

#### 【0070】実施例4

実施例3と同じポリマーを用いて、表1の条件で実施例1と同様にして製膜してPA/PB=1.042、厚み12 $\mu$ mのフィルムを得た。用いて作成した磁気テープを評価したところRF出力の低下は2.8dB、磁気テープの状態は良好であった。

#### 【0071】実施例5

実施例1と同じポリマ溶液を用い、乾式工程でのベルト温度を50 $^{\circ}$ Cに調温し、乾燥温度を180 $^{\circ}$ Cとした他は実施例1と同様にして製膜を行い厚み6 $\mu$ mのフィルムを得た。

【0072】このフィルムには若干のカールがみられ、配向度比PA/PBは1.062であった。また、長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は $10 \times 10^{-6}$ 、1

$2 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/ $^{\circ}$ C、熱収縮率は2.7、2.4%、湿度膨張係数は $3.5 \times 10^{-6}$ 、 $3.8 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/%RHであった。このフィルムを用いて作成した磁気テープのRF出力の低下は4.2dBであり高温高湿下では耐久性は $\Delta$ であった。また、500回走行後のテープの状態を観察したところ、平面性の悪化しているところが少し観察され、 $\Delta$ であった。

#### 【0073】比較例1

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として40モル%に相当する2-クロルパラフェニレンジアミンと60モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルメタンを溶解させ、これに50モル%に相当するイソフタル酸クロリド、48.5モル%に相当するテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度12重量%、粘度2900ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり0.5wt%添加した。

【0074】このポリマー溶液を用い、乾燥工程のベルト温度100 $^{\circ}$ C、乾燥温度160 $^{\circ}$ C湿式浴を20 $^{\circ}$ Cの水浴、延伸倍率を長手方向1.1倍、巾方向1.2倍として実施例1と同様にして製膜し厚さ20 $\mu$ mのフィルムを得た。

【0075】このフィルムは大きくカールしており、配向度比は1.123であった。また、長手方向、巾方向、各々の熱膨張係数は $45 \times 10^{-6}$ 、 $48 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/ $^{\circ}$ C、熱収縮率は4.6、5.1%、湿度膨張係数は $106 \times 10^{-6}$ 、 $123 \times 10^{-6}$  (cm/cm)/%RHであった。このフィルムはエア面側を内側にカールしていた。このフィルムを用いて作成した磁気テープのRF出力の低下は8dBであり高温高湿下では耐久性は不良であった。また、500回走行後のテープの状態を観察したところ、平面性の悪化、磁性層の剥離が多く観察された。

#### 【0076】比較例2

実施例1と同じポリマーを用い、乾燥工程のベルト温度80 $^{\circ}$ C、乾燥温度220 $^{\circ}$ C、湿式浴を20 $^{\circ}$ Cの水浴、延伸倍率を長手方向1.1倍、巾方向1.2倍、熱固定をフィルムのエアー面側から300 $^{\circ}$ C、ベルト面側から280 $^{\circ}$ Cで行ったほかは実施例1と同様にして製膜し厚さ25 $\mu$ mのフィルムを得た。

【0077】このフィルムは大きくカールしており、配向度比は1.154であった。

【0078】このフィルムを用いて作成した磁気テープのRF出力の低下は10dBであり高温高湿下では耐久性は不良であった。また、500回走行後のテープの状態を観察したところ、平面性の悪化、磁性層の剥離が多く観察された。

【0079】表1に実施例、比較例の物性、評価結果をまとめた。



【0080】

\* \* 【表1】  
表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
厚み ( $\mu\text{m}$ )	4.5	5.5	16	12	6.0	20	25
乾燥温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	150	150	130	160	180	160	220
ペルト温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	140	160	150	140	50	100	80
熱固定温度	280	300	320	280	280	300	300(上表面) 280(下表面)
配向度比 PA/PB	1.012	1.004	1.008	1.042	1.062	1.123	1.154
熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}$ ) ( $\text{cm}/\text{cm}/^{\circ}\text{C}$ )	11/12	15/17	17/19	28/30	10/12	45/48	18/17
熱収縮率 (%)	2.5/2.2	1.3/1.2	0.8/0.6	2.2/1.9	2.7/2.4	4.6/5.1	1.8/2.1
湿度膨張係数 ( $\times 10^{-6}$ ) ( $\text{cm}/\text{cm}/\% \text{RH}$ )	4.6/5.2	9.4/10.5	8.5/7.6	12/13	3.5/3.8	106/123	10/11
RF出力低下 (dB)	1.0 ○	0.5 ○	1.0 ○	2.8 ○	4.2 △	8.0 ×	10 ×
磁気テープの状態	○	○	○	△	△	×	×

【0081】

【発明の効果】本発明により、耐熱性、機械特性に優れた芳香族ポリアミドフィルムを用いて磁気記録媒体、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、感熱転写リボン等を製造する際に、表裏の配向度の比が一定範囲であるである厚み方向に均質なフィルムを用いることによ ※

※り、上記用途に用いた場合に高温高湿下での耐久性にすぐれた製品を提供することができる。特に磁気録媒体用ベースフィルムとして使用した場合には高温での長期間繰り返し使用しても、良好な電磁変換特性をもつ磁気記録媒体を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H05K 1/03  
// C08G 69/32  
B29K 77:00  
B29L 7:00  
C08L 77:10

識別記号

670  
NST

庁内整理番号

7511-4E

FI

H05K 1/03  
C08G 69/32

技術表示箇所

670A  
NST

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**